

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-227424
 (43)Date of publication of application : 10.09.1990

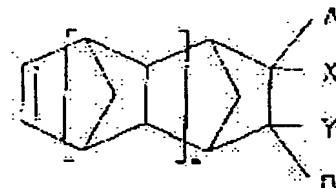
(51)Int.Cl.	C08G 61/08
(21)Application number : 01-046639	(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
(22)Date of filing : 01.03.1989	(72)Inventor : OKA HITOSHI KOMIYA TAKESHI IKEDA YOSHIHIRO MORI YOSHIHIRO

(54) PRODUCTION OF TRANSPARENT POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-purity polymer by carrying out metathetic ring opening polymerization of a specific monomer or further a monomer copolymerizable therewith in a specified solvent in the presence of a metathetic polymerization catalyst, adding an alcohol thereto and separating the catalyst component and a low-molecular-weight substance as an alcoholic phase.

CONSTITUTION: Metathetic ring opening polymerization of a tetracyclododecene derivative expressed by the formula (A and B are H or 1-10C hydrocarbon group; X and Y are H or 1-10C hydrocarbon group, etc.; m is 0 or 1) or further a monomer copolymerizable therewith in a mixed solvent of an alicyclic saturated hydrocarbon and/or aliphatic saturated hydrocarbon and a dialkyl glycol ether and/or in an aromatic hydrocarbon solvent in the presence of a metathetic polymerization catalyst and an alcohol is then added to the resultant polymerization reaction solution to separate an alcoholic phase. A polymer excellent in transparency, optical characteristics, heat, weather resistance, low water absorptivity, mechanical properties, etc., is obtained from the separated polymer solution phase.



⑧公開特許公報(A)

平2-227424

⑨Int.Cl.
C 08 G 61/08識別記号
NLH庁内整理番号
8215-4J

⑩公開 平成2年(1990)9月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑪発明の名称 透明性重合体の製造方法

⑫特 願 平1-46639
⑬出 願 平1(1989)3月1日

⑭発明者	岡 仁 志	東京都中央区築地2丁目11番24号	日本合成ゴム株式会社 内
⑭発明者	小 吉 全	東京都中央区築地2丁目11番24号	日本合成ゴム株式会社 内
⑭発明者	池 田 義 博	東京都中央区築地2丁目11番24号	日本合成ゴム株式会社 内
⑭発明者	森 好 弘	東京都中央区築地2丁目11番24号	日本合成ゴム株式会社 内
⑮出願人	日本合成ゴム株式会社	東京都中央区築地2丁目11番24号	
⑯代理人	弁理士 大井 正彦		

明細書

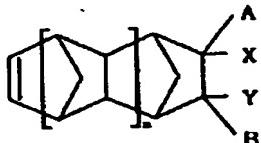
1. 発明の名称

透明性重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 下記一般式(I)で表わされる少なくとも1種の単量体またはこの単量体とこれと共重合可能な他の単量体とを、下記複Aおよび/または複Bを用いてメタセシス重合触媒の存在下にメタセシス開環重合させて得られる重合反応液に、アルコールを加え、これにより、触媒成分および低分子量体を含有するアルコール相と重合体溶液相とを分離させ、この重合体溶液相の重合体溶液から重合体を得ることを特徴とする透明性重合体の製造方法。

一般式(I)



〔式中AおよびBは水素原子または炭素数1~10

の炭化水素基であり、

XおよびYは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1~10の炭化水素基、
 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{COOR}'$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OCOR}'$ 、
 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OR}'$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CN}$ 、
 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CONR}^{\alpha}\text{R}^{\beta}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{COOZ}$ 、
 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OC-OZ}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OZ}$ 、
 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{W}$ またはXとYから構成された
 -CO >O 若しくは -CO $\text{>NR}'$ を示し、
 -CO -CO
XおよびYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基(ここで、
R'、R''、R'''およびR'''''は炭素数1~20の炭化水素基、Zはハロゲン原子で置換された炭化水素基、WはSiR'''''D...,(R'''''は炭素数1~10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、-OCOR'''''
または-OR'''''(R'''''は炭素数1~10の炭化水素基を示す)、pは0~3の整数を示す)、nは0~10の整数を示す。)であり、

m は0または1である。)。

溶媒A：(I) 脂環族飽和炭化水素および／または
脂肪族飽和炭化水素と、(II)ジアルキル
グリコールエーテルとの混合物

溶媒B：芳香族炭化水素

2) メタセシス開環重合反応の溶媒として溶媒Aのみを用い、分離した重合体溶液をそのまま水素添加反応に供することにより水素添加重合体を得ることを特徴とする請求項1に記載の透明性重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光学特性、耐熱性、耐候性、低吸水性、機械的性質などの特徴性に優れた透明性重合体の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年において、透明性重合体は、自動車部品、照明機器、電気部品、燈貨など通常の透明性が要求される成形材料として使用される以外に、光学的性質を重視する光学材料として利用されてき

ている。光学材料として用いられる重合体には、単に透明性のみならず、耐熱性、耐候性、低吸水性および機械的性質に優れた高度の特性を有することが要求されている。

そして現在までに、舒適な光学材料とされる重合体として、テトラシクロドデセン系炭化水素化合物の単独またはノルボルネン系炭化水素化合物によるメタセシス開環(共)重合体を水素添加して得られる重合体(特開昭60-26024号公報)、ベンタシクロペンタデセンをメタセシス開環重合して得られる重合体またはその水素添加重合体(特開昭63-145324号公報)、極性置換基を有するノルボルネン誘導体および／またはテトラシクロドデセン誘導体を重合し水素添加して得られる(共)重合体(特公昭57-8815号公報、特願昭62-288528号)などが提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

光学材料として用いられる重合体において、透明性に加えて更に上記のような高度の特性を得るために、当該重合体は、金属その他の不純物の

含有量および未反応单量体などの低分子量体の含有量が低いことが必要である。このため、従来においては、メタセシス開環重合反応によって得られる重合反応液を大量の貧溶媒中に投入して重合体の沈澱を生じさせ、この沈澱を更に同様の貧溶媒で洗浄することにより金属よりなる触媒成分および低分子量体を除去し、その後乾燥して目的とする重合体を得るようにしており、必要があるときにはこの重合体を更に適当な溶媒に溶解して水素添加を行う方法が採られている。

しかしながら、このような方法においては、重合体の沈澱および洗浄を行うために、通常、重合反応液の10重量倍以上もの大量の貧溶媒が必要であり、重合反応液の濃度は多くの場合に10%前後であるので、実に重合体に対して100重量倍以上の貧溶媒を使用することが必要となる。従って、上記の方法の工業的実施においては、溶媒の回収のための設備が大規模となると共にユーティリティー負荷が多大なものとなるという、大きな問題点を有していた。

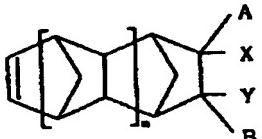
〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記の問題について絶え研究を重ねた結果、特定の溶媒を用いてメタセシス開環重合反応を行った場合には、得られる重合反応液にアルコールを加えるとアルコール相と重合体溶液相とに分離し、しかも重合反応液中の触媒成分および未反応单量体などの低分子量体がアルコール相に高い効率で抽出されるので、それらを実質的に含有しない重合体溶液を単独に分離することができ、また使用するアルコールは少量で十分であることを見出したこと、並びに上記の特定の溶媒のうち特にある種の溶媒を用いる場合には、分離した重合体溶液をそのまま水素添加反応に供することができることを見出したことによって完成されたものである。

本発明に係る透明性重合体の製造方法の特徴とするところは、下記一般式(1)で表わされる少なくとも1種の单量体またはこの单量体とこれと共重合可能な他の单量体とを、下記溶媒Aおよび／または溶媒Bを用いてメタセシス重合触媒の存

在下にメタセシス開環重合させて得られる重合反応液に、アルコールを加え、これにより、触媒成分および低分子量体を含有するアルコール相と重合体溶液相とを分離させ、この重合体溶液相の重合体溶液から重合体を得ることを特徴とする。

一般文(1)



〔式中 A および B は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の優化水素基であり、

X および Y は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、

$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{COOR}'$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OCOR}'$ 、
 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OR}'$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CN}$ 、
 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CONR}^2\text{R}'$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{COOZ}$ 、
 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OCOZ}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{OZ}$ 、
 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{W}$ または X と Y から構成された

重合可能な他の单量体と共に開環共重合させて得られる共重合体およびこれらの重合体または共重合体を水素添加して得られる水素添加重合体である。一般に、これらの重合体の分子量は、ポリスチレン換算による重量平均分子量で 20,000 から 200,000、後に 30,000 から 500,000 である。

上記一般式 (1)において、mの値が1である
 テトラシクロドデセン誘導体の具休例としては、
 8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.
 1²⁺³. 1²⁺¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-カルボキシエチルテトラシクロ [4.4.0.
 1²⁺¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-カルボキシローブロビルテトラシクロ [4.
 4.0.1²⁺³. 1²⁺¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-カルボキシイソブロビルテトラシクロ [4.
 4.0.1²⁺³. 1²⁺¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-カルボキシローブチルテトラシクロ [4.4.
 0.1²⁺³. 1²⁺¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-カルボキシイソブチルテトラシクロ [4.4.
 0.1²⁺³. 1²⁺¹⁰] - 3-ドデセン、

$\text{-CO}_2 > \text{O}$ 若しくは $\text{-CO}_2 > \text{NR}^+$ を示し、

XおよびYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基（ここで、R¹、R²、R³およびR⁴は炭素数1～20の炭化水素基、Zはハロゲン原子で置換された炭化水素基、WはSiR⁴、D_{n-p}（R⁵は炭素数1～10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、-OCOR⁶または-OR⁶（R⁶は炭素数1～10の炭化水素基を示す）、pは0～3の整数を示す）、nは0～10の整数を示す。）であり、

四は0または1である。3。

溶媒 A : (1) 脂肪族飽和炭化水素および／または
脂肪族飽和炭化水素と、(2)ジアルキル
グリコニルエーテルとの混合物

旋轉 B：芳香族溴化水素

以下本発明について具体的に説明する。

本発明の方法によって得られる重合体は、上記一般式(1)で表わされる单量体を单独で開環重合させて得られる重合体、当該单量体をこれと共に

8-カルボキシ-sec-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3-ドデセン、

8-カルボキシテープチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,6}.1^{2,10}] - 3 - ドデセン、

8-カルボキシフェニルテトラシクロ [4.4.0.
 $1^{a-3}, 1^{b-10}] - 3 - \text{オデセン、}$

8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,4}.1^{7,10}] - 3-ドデセン。

8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシア
= [4,4,0,33,1,17,18] = 3-ブテン-

8-メチル-8-カルボキシル-プロピルテ

シ、
8-メチル-8-カルボキシイソプロピルテ

ラシタロ [4.4.0.1²⁰⁻².1⁷⁰⁻¹⁰] - 3 - ドテ
ン、

8-メチル-8-カルボキシローブチルテトラ
シクロ [4.4.0.1².1.1².1⁰] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-カルボキシ sec-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,6}.1^{7,10}] - 3-ドデセ

特開平2-227424 (4)

- ン、
 8-メチル-8-カルボキシテトラヒドロトリ
シクロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-カルボキシブチル-9-フェニルトリシ
クロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8,9-ジカルボキシメチルトリシクロ [4.4.
0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-カルボキシシクロヘキシルトリシクロ
[4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-カルボキシ(4'-トーブチルシクロヘキシ
ル)トリシクロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3
-ドデセン、
 8-メチル-8-カルボキシシクロヘキシル
トリシクロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデ
セン、
 8-メチル-8-カルボキシ(4'-トーブチル
シクロヘキシル)トリシクロ [4.4.0.1²⁻³.
1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-アセトキシトリシクロ [4.4.0.1²⁻³.
1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-クロロメチルカルボキシテトラシクロ [4.
4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-ジプロムプロビルカルボキシテトラシクロ
[4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-ジクロルプロビルカルボキシテトラシクロ
[4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-クロロフェニルカルボキシテトラシクロ
[4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-モノプロムフェニルカルボキシテトラシ
クロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-トリプロムフェニルカルボキシテトラシ
クロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8,9-ジクロルトリシクロ [4.4.0.1²⁻³.
1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-ブロムトリシクロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰]
- 3-ドデセン、
 8-ブロムメチルトリシクロ [4.4.0.1²⁻³.
1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-トリプロムベンジルトリシクロ [4.4.0.
1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-シアノテトラシクロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰]
- 3-ドデセン、
 9-メチル-8-シアノテトラシクロ [4.4.0.
1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-メチル-8-シアノテトラシクロ [4.4.0.
1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8,9-ジメチル-8,9-ジシアノテトラシクロ
[4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-カルバモイルトリシクロ [4.4.0.1²⁻³.
1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-N-メチルカルバモイルトリシクロ [4.
4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-N,N-ジエチルカルバモイルトリシク
ロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 N,N,N',N'-テトラメチル-8,9-ジカルバ
モイルトリシクロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] -
3-ドデセン、
 8-クロルトリシクロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰]
- 3-ドデセン、
 8-メチル-8-クロルトリシクロ [4.4.0.
1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-9-ジカルボン酸無水物、
 8,9-ジメチルトリシクロ [4.4.0.1²⁻³.
1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン-8,9-ジカルボン酸
無水物、
 テトラシクロ [4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデ
セン-8,9-ジカルボン酸イミド、
 N-フェニル-5-メチルトリシクロ [4.4.
0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン-8,9-ジカ
ルボン酸イミド、
 5-トリクロルシリルトリシクロ [4.4.0.
1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 5-(ジメチルメトキシシリル)トリシクロ
[4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-(ジメチルアセチルシリル)トリシクロ
[4.4.0.1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン、
 8-トリメチルシリルトリシクロ [4.4.0.
1²⁻³.1⁷⁻¹⁰] - 3-ドデセン
などを挙げることができる。

また、上記一般式(1)において、mの値が0であるビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン誘導体の具体例としては、

5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシエチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシカルボピロビリビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシソプロピルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシインプロピルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシカルボブチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシソブチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシsec-ブチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシマー-ブチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシフェニルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、

2-ヘプテン、
 5-メチル-5-シアノビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5,6-ジメチル-5,6-ジシアノビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルバモイルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-N-メチルカルバモイルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-N,N-ジエチルカルバモイルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 N,N,N',N'-テトラメチル-5,6-ジカルバモイルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-クロルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-メチル-5-クロルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-クロルメチルカルボキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-ジプロムプロピルカルボキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、

2-ヘプテン、
 5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシブチル-5-フェニルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5,6-ジカルボキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-カルボキシ-(4'-t-ブチルシクロヘキシル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-メチル-5-カルボキシシクロヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-メチル-5-カルボキシ(4'-t-ブチルシクロヘキシル)ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-アセトキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-シアノビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 6-メチル-5-シアノビシクロ[2.2.1]-

5-ジクロルプロピルカルボキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-クロルフェニルカルボキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-モノプロムフェニルカルボキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-トリプロムフェニルカルボキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5,6-ジクロルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-ブロムメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-ブロムエチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 5-トリブロムベンジルカルボキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、
 ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン-5,6-ジカルボン酸無水物、
 5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン-5,6-ジカルボン酸無水物

ビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘプテン - 5,6-ジカルボン酸イミド、
N-フェニル - 5 - メチルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘプテン - 5 - カルボン酸イミド、
5 - トリクロルシリルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘプテン、
5 - (ジメチルメトキシシリル) ビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘプテン、
5 - (ジメチルアセチルシリル) ビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘプテン、
5 - トリメチルシリルビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘプテン

などを挙げることができる。

これらの単量体は、その1種のみでなく、2種以上を用いることもできる。

更に、これらのテトラシクロドデセン誘導体および/またはビシクロヘプテン誘導体と共重合可能な他の単量体としては、メタセシス重合触媒によって重合し得るノルボルネン系化合物や環状オレフィンおよび重合体の主鎖に炭素 - 炭素二重結合

合を有する単量体を挙げることができる。

斯かる共重合可能な他の単量体の具体例としては、例えばシクロヘキサン、シクロオクタン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリアエンなどのシクロオレフィン類；ビシクロ [2.2.1] - 2 - ヘプテン、トリシクロ [5.2.1.0^{2,4}] - 8 - デセン、トリシクロ [5.2.1.0^{2,4}] - 3,8 - デカジエン、トリシクロ [6.2.1.0^{1,6}] - 9 - ウンデセン、トリシクロ [6.2.1.0^{1,6}] - 4 - ウンデセン、テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{3,14}] - 3 - ドデセン、ペンタシクロ [6.5.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{8,10}] - 4 - ペンタデセン、ペンタシクロ [6.5.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{8,10}] - 4,11 - ペンタデカジエン、ペンタシクロ [6.6.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{8,10}] - 4 - ヘキサデセン、ペンタシクロ [6.5.1.1^{2,4}.0^{2,7}.0^{8,10}] - 11 - ペンタデセンなどのポリシクロアルケン類などを挙げることができる。

これらの共重合可能な他の単量体は、その1種のみでなく、2種以上を用いることもできる。

以上の原料単量体のメタセシス開環重合反応は、後述する特定の触媒中において、メタセシス重合触媒の存在下に、通常、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性雰囲気において行われる。

このメタセシス開環重合反応の温度は、通常、-30~200 ℃、好みしくは0~150 ℃、更に好みしくは30~100 ℃の範囲とされる。

上記メタセシス重合触媒とは、通常、次の同成分と偶成分との組合せからなる触媒であるが、触媒活性を高めるために更に後述する活性化剤が添加されることがある。

同成分：W、Mo および Re の化合物から選ばれた少なくとも1種

偶成分：アミングの周期律表の IA、IIA、IIB、IIIA、IV AあるいはIVB族元素の化合物であって少なくとも1つの当該元素 - 炭素結合あるいは当該元素 - 水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種

上記同成分として適当な W、Mo あるいは Re の化合物は、これらのハロゲン化物、オキシハロ

ゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネット、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体およびその誘導体、あるいはこれらの組合せであるが、W および Mo の化合物、特にこれらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物およびアルコキシハロゲン化物が、重合活性の高さおよび実用性の点から好みしい。また反応によって上記の化合物を生成する2種以上の化合物の混合物を用いてもよい。これらの化合物は適当な錯化剤、例えば P(C₆H₅)₃、C₆H₅N などによって錯化されていてもよい。

好みしく用いられる偶成分の具体例としては、例えば WC₆、WC₇、WC₈、WB₆、WF₆、W₂I₃、MoCl₆、MoCl₅、MoCl₄、ReCl₆、WOCl₆、MoOCl₆、ReOCl₆、ReOBrs₃、W(O₂C₆H₅)₃、WC₆(O₂C₆H₅)₃、Mo(O₂C₆H₅)₂Cl₂、Mo(O₂C₆H₅)₂、MoO₂(acac)₂、W(OCOR)₃、W(CO)₆、Mo(CO)₆、Re₃(CO)₁₀、

$\text{ReOBr}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{WC}_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{WC}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3$ などを挙げることができる。これらのうち、特に好ましい化合物としては、 MoCl_6 、 $\text{Mo}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 、 WC_2 、 $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ などを挙げができる。

(ii)成分として通常なものの具体例としては、例えば $n-\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ 、 $n-\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_2$ 、 CH_3MgI 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 、 CH_3MgBr 、 $n-\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $t-\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 、 $\text{CH}_3=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cd}$ 、 $\text{CaZn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$ 、 $(n-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlH}$ 、 $(iso-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(iso-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ 、 $(n-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ 、

られる原料単量体のメタセシス閉環重合反応において高い触媒活性を有するが、更に次に挙げるような(iii)成分よりなる活性化剤を添加することによって、一層高い活性を有する触媒として使用することができる。

斯かる(iii)成分としては各種の化合物を使用することができるが、特に好適に使用される化合物には次のものが含まれる。

- (i) 単体ホウ素、 BF_3 、 BCl_3 、
 $\text{B}(\text{O}-n-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{CH}_3)_2$ 、
 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{BF}_3\text{O}(n-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、
 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ 、
 $\text{BF}_3 \cdot \text{尿素}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{トリエタノールアミン}$ 、
 $\text{BF}_3 \cdot \text{ビペリジン}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 、
 B_2O_3 、 H_3BO_3 などのホウ素化合物、
 $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$ 、 SiCl_4 などのケイ素化合物、
(ii) アルコール類、ヒドロバーオキシド類およびバーオキシド類、
(iv) 水、
(v) 酸素、

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ 、 $(n-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $(n-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 LiH 、 NaH 、 B_2H_6 、 NaBH_4 、 AlH_3 、 LiAlH_4 および TiH_4 などを挙げができる。また、反応によってこれらの化合物を生成する2種以上の化合物の混合物を用いることもできる。

上記のうち、特に好ましい化合物としては、 $(\text{CH}_3)_2\text{Al}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 、 CH_3AlCl_2 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $(iso-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlH}$ 、 $(iso-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(iso-\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Al}$ などを挙げができる。

上記(ii)成分と(iii)成分との量的関係は、金属原子比で(iii)/(ii)が1:1~1:20、好ましくは1:2~1:10の範囲とされる。

上記(iii)成分と(ii)成分とから調製されたメタセシス重合触媒は、通常、上記の本発明において用い

(iv) アルデヒドおよびケトンなどのカルボニル化合物およびそのオリゴマーまたは重合物、
(v) エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタンなどの環状エーテル類、
(vi) N,N -ジエチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アニリン、モルホリン、ビペリジンなどのアミン類およびアゾベンゼンなどのアゾ化合物、
(vii) N -ニトロソジメチルアミン、 N -ニトロソフェニルアミンなどの N -ニトロソ化合物、
(viii) トリクロルメラミン、 N -クロルサクシノイミド、フェニルスルフェニルクロリドなどのS-Cl基またはN-Cl基を含む化合物
また、(ii)成分と(iv)成分との量的関係は、添加する(iii)成分の種類によってきわめて多様に変化するため一律に規定することはできないが、多くの場合(iii)/(ii) (モル比)の値が0.005~10、好ましくは0.05~3.0の範囲で用いられる。

メタセシス閉環重合反応においては、メタセシス重合触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類

や量並びに单量体濃度などの反応条件を変えることにより、
られる重合体の分子量を調節することができるが、通常は適宜の分子量調整剤の適當量を重合反応系に添加することによって開環重合体の分子量を調節することが好ましい。斯かる分子量調整剤としては、 α -オレフィン類、 α 、 ω -ジオレフィン類またはアセチレン類などの分子内に少なくとも1つの炭素間二重結合または炭素間三重結合を有する化合物、あるいは塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリコキシシランなどの活性アリル化合物を挙げることができる。

本発明においては、上記のメタセシス重合反応のための溶媒として、次の溶媒A若しくは溶媒Bまたはこれらの混合物が用いられる。

溶媒Aは、溶媒成分(I)と溶媒成分(II)との混合物よりなるものである。

溶媒成分(I)としては、炭素数が10以下、好ましくは5~8の脂肪族飽和炭化水素および/または脂肪族飽和炭化水素が用いられる。ここに、脂肪族飽和炭化水素の具体例としては、シクロペンタ

する溶解度が不十分となり、一方、この割合が過小である場合には、メタセシス開環重合反応活性が低くなつて高い重合度の重合体を得ることができない。

溶媒Bは、炭素数が6~10の芳香族炭化水素よりなるものである。その具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどを挙げることができる。この芳香族炭化水素は1種のみでなく、2種以上を用いることもできる。

上記の溶媒によって行われるメタセシス開環重合反応において、モノマー濃度は、通常10~40重量%とされる。

このメタセシス開環重合反応の終了後であつて後述するアルコールによる抽出分離操作を行う前に、得られた重合反応液に脱触媒剤を添加することが好ましい。これにより、分離する重合体溶液における触媒成分の含有量を低減することができるので、触媒成分の含有量の低い重合体を得ることができる。

斯かる脱触媒剤としては、トリエタノールアミ

ン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、デカリシンなどを挙げることができ、また脂肪族飽和炭化水素の具体例としては、ローペンタン、イソペントン、 α -ヘキサン、 β -ヘプタン、 γ -オクタンなどを挙げることができる。

溶媒成分(II)としてはジアルキルグリコールエーテルが用いられる。その具体例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることができる。

溶媒Aにおける溶媒成分(I)と溶媒成分(II)の混合比は、通常、重量比で 95:5~30:70、好ましくは 90:10~40:60 とされる。溶媒成分(I)の割合が過大である場合には溶媒Aの生成重合体に対

する溶解度が不十分となり、一方、この割合が過小である場合には、メタセシス開環重合反応の反応活性が低くなつて高い重合度の重合体を得ることができない。

溶媒Bは、炭素数が6~10の芳香族炭化水素よりなるものである。その具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどを挙げることができる。この芳香族炭化水素は1種のみでなく、2種以上を用いることもできる。

脱触媒剤の添加量はその種類によつても異なるが、通常、使用されたメタセシス重合触媒1モルに対して1~1000モル、好ましくは5~100モルである。

本発明においては、以上のようにして得られる重合反応液にアルコールを加え、これによって抽出分離を行う。すなわち、重合反応液にアルコールを添加して攪拌し、その後静置することにより、上相のアルコール相と下相の重合体溶液相とに分離させる。

ここにアルコールとしては、メタノール、エタ

ノール、イソブロバノール、ブタノールなどの炭酸1~10、好ましくは1~4のアルコールが用いられる。このアルコールは1種のみではなく、2種以上を用いることもできる。

添加すべきアルコールの量は、使用した溶媒の種類、添加されるアルコールの種類および重合反応液の濃度、添加する際の重合体溶液の温度によって異なるが、1回の抽出分離操作に用いられるアルコールの使用量は、この液一液2相分離を好適に達成し得る点から、通常、使用した溶媒に対して0.1~5重量倍であり、好ましくは0.2~2重量倍である。このアルコールの使用量が0.1重量倍より少ないと所期の分離が行われないおそれがあり、一方5重量倍より多いと重合体が沈殿しやすくなつて好適な抽出分離を達成することができない。

ただし、少量の沈殿が生じた場合であっても、重合体溶液相の流動性が保たれているならば本発明の効果は損なわれず、使って本発明の範囲外と理解されるべきではない。

去し更に必要に応じて乾燥することにより、重合体を得ることができる。ここに得られる重合体は、触媒成分および低分子量体の含有量がきわめて低いものであるので、例えば光学材料としてきわめて好適なものである。

一方、生成重合体に対して水素添加を行うことにより、一層優れた特性を有する水素添加重合体を得ることができる。この水素添加の方法は、メタセシス開環重合反応において使用した溶媒の種類によって、次のように行なうことが好ましい。

イ) 溶媒Aのみを用いた場合

溶媒Aは、水素添加反応においても変化を受けることがなく、しかも水素添加反応の反応活性を損なうものでもないので、それ自体が好適な水素添加反応用溶媒となり得るものである。従って、上記アルコールによる抽出分離操作によって得られる重合体溶液を、そのまま水素添加反応に供することができる。そして、この方法によれば、重合体溶液から重合体を凝固させて回収することおよびその重合体を水素添加用溶媒に溶解すること

また、アルコールの添加による抽出分離操作は1回に限られるものではなく、繰り返し行うのが好ましい。この場合においては、重合体溶液からアルコール相に移行した溶媒AまたはBの相当量を、その都度、重合体溶液に補充することが好ましい。

アルコールを添加する際の重合反応液の温度特に制限はないが、その温度によって分離状態が変化することがあるため、通常は10~80℃で行なうことが好ましい。

以上のアルコールによる抽出分離操作により、重合反応液中の触媒成分および未反応單量体などの低分子量重合体は高い分離効率でアルコール相に抽出され、その結果、分離した重合体溶液相の重合体溶液は、触媒成分および低分子量体の含有量がきわめて低いものとなり、結局、それらの不純物を実質的に含有しない重合体溶液が単独に得られることとなる。

この重合体溶液から、通常の方法、例えばスチームストリッピングなどの方法によって溶媒を除

が不要となり、使ってきわめて有利に水素添加重合体を製造することができる。

II) 溶媒Bを用いた場合

溶媒Bは芳香族炭化水素であり、その芳香環の二重結合が水素添加を受けるため、上記アルコールによる抽出分離操作によって得られる重合体溶液をそのまま水素添加反応に供することはできない。使って、当該重合体溶液から溶媒Bを除去して重合体を回収し、これを水素添加反応に通した他の溶媒に溶解させて水素添加反応を行う。

水素添加反応は、重合体溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧~300気圧、好ましくは2~150気圧の水素ガスを0~200℃、好ましくは20~180℃で作用させることによって行なわれる。

水素添加触媒としては、通常のオレフィン活性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの触媒物質を

カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの固体に担持させた固体触媒などを挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチアルミニウム、オクテン酸コバルト/オーブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウムなどを挙げることができる。

水素添加反応は、得られる水素添加重合体における水素添加率が50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上となるように行われることが好ましい。これは、一般に水素添加率が高いもの程、高い熱安定性および耐候性を有するものとなるからである。例えば水素添加率が50%未満の水素添加重合体は、熱安定性や耐候性の面で実用性に欠けるおそれがあり、一方、用途によっては水素添加率が100%の水素添加重合体であることが必要な場合がある。

（効果）
本発明の方法によれば、特定の環状单量体のメタセシス開環重合反応を特定の溶媒を用いて行うため、得られる重合体溶液にアルコールを添加することにより、重合体溶液相から分離するアルコール相に触媒成分および低分子量体が高い効率で抽出され、その結果、それらを実質的に含有しない重合体溶液を単独に分離して回収することができ、しかも抽出に使用するアルコールは少量でよく、従って所期の透明性重合体をきわめて有利に製造することができる。

また、特にメタセシス開環重合反応の溶媒として、上記の特定の溶媒のうちの特にある種のものを使用した場合には、分離された重合体溶液に対してそのまま水素添加反応を行って水素添加重合体を製造することができ、従って工業的にきわめて有利である。

本発明の方法によって製造される透明性重合体

水素添加反応を行った重合体溶液は、その触媒の種類に応じた後処理がなされるが、固体触媒が用いられた場合には遠心などによって触媒を除去した後、過濾器、蒸発器、ベントルーダーなどの装置によって溶媒を除去することにより水素添加重合体が得られる。またスチームストリッピングおよび通常の貯蔵庫中で凝固させる方法によっても水素添加重合体を得ることができる。

本発明の方法においては、メタセシス開環重合反応の終了後あるいは水素添加反応の終了後に、必要に応じて種々の添加剤、例えば酸化防止剤を添加することができる。この酸化防止剤の例としては、例えば2,6-ジマークチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジマークチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、フェニル-β-ナフチルアミン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジマークチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリス(2,4-ジマークチルフェニル)ホスファイト、ビス-(2,6-ジマークチル-4-メチルフェニ

ル)ペントエリスリトリルジホスファイトなどを挙げることができる。

（効果）
本発明の方法によれば、特定の環状单量体のメタセシス開環重合反応を特定の溶媒を用いて行うため、得られる重合体溶液にアルコールを添加することにより、重合体溶液相から分離するアルコール相に触媒成分および低分子量体が高い効率で抽出され、その結果、それらを実質的に含有しない重合体溶液を単独に分離して回収することができ、しかも抽出に使用するアルコールは少量でよく、従って所期の透明性重合体をきわめて有利に製造することができる。

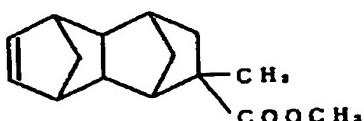
また本発明によって製造された重合体は、既知の樹脂材料、例えばステレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリフェニレンスルファイド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ABS樹脂、AES樹脂などとブレンドし、個々の樹脂では不十分な特性を得ることができる。

〔実施例1〕

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって制限されるものではない。

実施例1

構造式



で交わされる単量体 (8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,8}.1^{7,10}] - 3-ードデセン) 8.0Kg(34.5モル) と、水分を除去したシクロヘキサンとエチレングリコールジメチルエーテルとを重量比で 8 : 2 の割合で混合してなる溶媒 (以下「溶媒 A①」という) 24.0Kg と、分子量調節剤である 1-ヘキセン 580g(6.9モル) とを、窒素ガス置換した容量 50L の反応器に仕込み、これにメタセシス重合触媒として濃度 0.05モル / L の六塩化タンゲスタンのクロロベンゼン溶液 137g と、濃度 0.96モル / L のジエチルアルミニウムクロライドのトルエン溶液 143g と、濃度 0.2モル / L のパラアルデヒドのトルエン溶液 34g とを加え、80℃で 3 時間重合反応させた。

この重合反応における単量体の転化率は、得ら

量およびアルミニウムの含有量はいずれも 5 ppm 以下であることが認められた。この重合体の状態は、実質的に触媒成分および未反応単量体が含まれていない状態である。

なお、以上の 3 回の抽出に使用したメタノールの合計量は、仕込みの単量体に対し 4.9 重量倍であった。

以上の全 3 回の抽出分離操作によって得られた重合体溶液に溶媒 A① 24Kg 加えて重合体濃度が 10 重量 % の重合体溶液を得、この重合体溶液と、水素添加触媒である 5 % パラジウム / アルミニナ触媒 1.28Kg と共に窒素置換した容量 100L のオートクレーブに仕込み、水素ガス圧 100kg/cm² の条件下において 165℃ に昇温して 4 時間水素添加反応させた。その後反応液を冷却し、水素添加触媒を 1μm のフィルターおよび 0.2μm のカートリッジフィルターで過別して除去し、スチームストリッピングを行って溶媒を留去し、更に真空乾燥して純白の水素添加重合体 6.3Kg を得た。

この水素添加重合体をゲルバーミエイションク

れた重合反応後のガスクロマトグラフィー分析から、97.5 % であった。

以上のようにして得られた重合反応液を 40℃ に冷却して容量 200L の容器に移し、これにトリエタノールアミン 2Kg を加えて 30 分間攪拌し、更に溶媒 A① 16Kg を加えて差別し、この状態でメタノール 20Kg を添加して攪拌し、その後 30 分間静置したところ、上下二層に分離した。

下相から重合体溶液 39Kg を回収して別の容器に移し、これに溶媒 A① 20Kg とメタノール 10Kg とを加えて 2 回目の抽出分離を行い、下相から重合体溶液 42Kg を回収し、これに更に溶媒 A① 18Kg とメタノール 9Kg とを加えて 3 回目の抽出分離を行い、下相から重合体溶液 40Kg を回収した。

ここに得られた重合体溶液の一部を採取し、これを TSC 法、ガスクロマトグラフィー法、蛍光 X 線法、原子吸光法などにより分析した結果、当該重合体溶液中の重合体の量は 6.4Kg に相当すること、残存する未反応の単量体は重合体に対して 0.1 重量 % 以下であること、タンゲスタンの含有

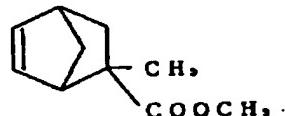
ロマトグラフィーにより分析して得られたポリスチレン換算による重量平均分子量は 155,000 であり、H-NMR より分析した水素添加率は 99 % 以上であった。

この水素添加重合体は光学材料用の透明性重合体として非常に好適なものであった。

実施例 2

実施例 1 で用いた単量体 8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,8}.1^{7,10}] - 3-ードデセン 6.4Kg と、

構造式



で交わされる単量体 5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ [2.2.1] - 2-ヘプテン 1.6Kg とを実施例 1 の単量体の代わりに用いた他は実施例 1 と同様にして、メタセシス開環重合反応、メタノールによる合計 3 回の抽出分離操作および水

水素添加反応を行って純白の水素添加重合体 6.1Kgを得た。

最終的に分離された重合体溶液の分析の結果、重合体中に残存する单量体は 0.1重量%以下、タンゲステンの含有量およびアルミニウム含有量は共に 5ppm 以下であった。また、水素添加重合体の重量平均分子量は 145,000、水素添加率は 99% 以上であった。

実施例 3

実施例 1 で用いた单量体 8-メテル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4.4.0.1²⁻⁸.1⁷⁻¹⁰] -3-ドデセン 6.4Kg と、トリシクロ [5.2.1.0²⁻⁸] -3,8-デカジエン(ジシクロペニタジエン) 1.6 Kg を実施例 1 の单量体の代わりに用いた他は実施例 1 と同様にして、メタセシス開環重合反応、メタノールによる合計 3 回の抽出分離操作および水素添加反応を行って純白の水素添加重合体 6.0 Kg を得た。

最終的に分離された重合体溶液の分析の結果、重合体中に残存する单量体は 0.1重量%以下、タ

ングステンの含有量およびアルミニウム含有量は共に 5ppm 以下であった。また、水素添加重合体の重量平均分子量は 160,000、水素添加率は 99% 以上であった。

実施例 4

実施例 1 において、溶媒 A①の代わりにトルエンを用いた他は実施例 1 と同様にして、メタセシス開環重合反応を行った。得られた重合反応液の分析から、单量体の転化率は 98.5% であることが認められた。

ここに得られた重合反応液にトリエタノールアミン 2Kg を加えて攪拌し、更にトルエン 16Kg を加えて希釈し、メタノール 30Kg を添加して抽出分離を行ったところ、上下二層に分離した。

下相から重合体溶液 42Kg を回収し、これにトルエン 20Kg とメタノール 20Kg を加えて 2 回目の抽出分離を行い、下相から重合体溶液 45Kg を回収し、これにトルエン 18Kg とメタノール 18Kg を加えて 3 回目の抽出分離を行い、下相から重合体溶液 44Kg を回収した。

%に調整し、これをメタノール 800Kg 中に注いで重合体を凝固させた。ここに得られたスラリー液を 200 メッシュの金網で通過処理した後、メタノール 200Kg を用いて重合体粉末を洗浄し、真空乾燥して重合体 7.0Kg を得た。

この重合体を分析したところ、残存する单量体は 0.26重量%、タンゲステンの含有量は 18ppm、アルミニウム含有量は 15ppm であった。

なお、この比較例 1 において使用したメタノールの合計量は、仕込みの单量体に対し、125重量倍であった。

この比較例 1 と各実施例とを比較することにより、本発明の方法によれば、メタセシス開環重合反応の重合体溶液に対してアルコールによる抽出分離操作が行われるため、得られる重合体に存在する触媒成分および低分子量体の量が非常に僅かであること、並びにアルコールの使用量が少量であることが明らかである。

代理人弁理士 大井 正彦